Über

Oxyphosphazo - Verbindungen

der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Walter Rehse.

aus

Delitzsch.

AGAD.
MAGDEBAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Ref. Hr. Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0167

Unter den zahlreichen organischen Stickstoff-Phosphorverbindungen, die von A. Michaelis und seinen Schülern dargestellt und beschrieben worden sind, nehmen die Oxyphosphazoverbindungen ein besonderes Interesse für sich in Anspruch.

Phosphazoverbindungen werden von A. Michaelis organische Stickstoff-Phosphorverbindungen genannt, die analog dem Diazobenzolchlorid: $C_6H_5N = N.Cl$ zusammengesetzt sind, aber an Stelle eines N-Atoms ein P enthalten. Ist in diesen Verbindungen statt des Phosphors das dreiwertige Radikal $\overset{III}{P}O$ (= Phosphoryl) enthalten, so gelangt man zu den Oxyphosphazoverbindungen.

Von A. Michaelis und Schroeter[1] wurde durch längeres Erhitzen von staubtrockenem, salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid der gut krystallisierende Körper $C_6H_5N = PCl$ erhalten, der dem Diazobenzolchlorid analog zusammengesetzt ist und die Gruppe = PCl an N gebunden enthält.

A. Michaelis und Schulze[2] liessen Phosphoroxy-

---

[1]) Berichte 27, 490.
[2]) Berichte 26, 2937.

chlorid auf trockenes salzsaures Anilin wirken und erhielten so das „Monoanilidophosphorsäurechlorid“:

$$C_6H_5NH.POCl_2,$$

einen schön krystallisierten Körper, den von Soden[1] und Rudert[2] mit der freien Base nicht erhalten konnten, da die Einwirkung eine zu heftige war. Um letztere, die schon auf dem Wasserbade unter heftigem Entweichen von Salzsäuregas vor sich ging, noch weiterhin zu mässigen, setzte Schulze ausserdem noch Benzol als Verteilungsmittel hinzu, wodurch die Reaktion sehr glatt von statten ging. Aus letzterem Körper konnte aber durch Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure kein Oxyphosphazobenzolchlorid erhalten werden, was nach der Formel:

$$C_6H_5NH.POCl_2 - HCl = C_6H_5N = POCl$$

möglich erscheint.

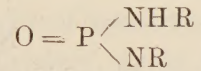
Kärsten[3] liess Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin einwirken und erhielt so das gut krystallisierende und sehr beständige Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N = PSCl$, während ein analoges $C_6H_5N = POCl$ bisher nicht erhalten wurde.

Interessant ist das von Otto[4] erhaltene Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid $C_6H_4ClN = PO.NH.C_6H_4Cl$, welches aus dem sekundären N-Oxychlorphosphin des p-Chloranilins, das als solches nicht zu isolieren war, durch Abspaltung von Salzsäure erhalten wurde. Dieser

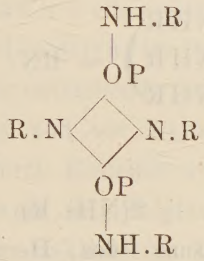
---

[1]) Annalen 229, 335.
[2]) Berichte 26, 571.
[3]) Berichte 28, 619.
[4]) Berichte 28, 619.

Körper ist analog dem Diazoamidobenzol. Ebenso hatte Höfker[1] analoge Verbindungen von Pseudocumidin und Mesidin erhalten. Grundlegend für die Kenntnis der Oxyphosphazoverbindungen war die Arbeit von Silberstein[2], der vom Phosphoroxychlorid und den salzsauren Salzen der aromatischen Amine ausgehend Verbindungen erhielt, die der Formel:



entsprachen. Er nahm an, dass diese Körper komplexer Natur wären und gab ihnen auf Grund gewisser Äthyl- und Phenylderivate, die leicht zu erhalten waren, die Formel:



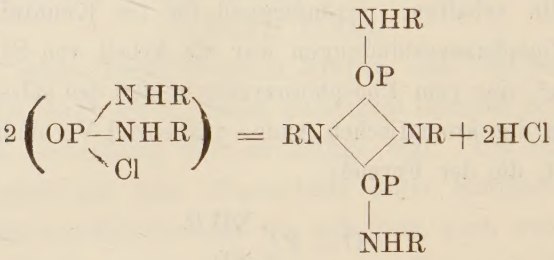
so dass sie die doppelte Molekulargrösse haben und einen viergliedrigen Ring darstellen. Diese Konstitution der Oxyphosphazoverbindungen bewies Silberstein ausserdem vermittelst weiterer Derivate und Umlagerungen. Er zeigte auf Grund seiner Untersuchungen, dass die Oxyphosphazoverbindungen aufzufassen sind einerseits als sekundäre N-Oxychlorphosphine, von denen

---

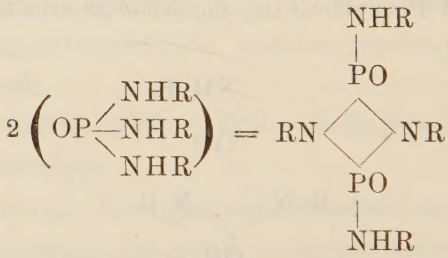
[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1895.

[2]) Berichte 29, 716.

je 2 Moleküle unter Verlust von 2 Mol. Salzsäure zu einem viergliedrigen Ring zusammengetreten sind:



andererseits als tertiäre Phosphinoxyde, von denen sich unter Verlust von 2 Molekülen Amin je zwei Moleküle zum Ring vereinigt haben:



Auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. A. Michaelis habe ich nun versucht, den Azoverbindungen ähnliche Oxyphosphazokörper darzustellen und in denselben die Ringbildung durch Spaltungsprodukte nachzuweisen:

$C_6H_5N = N.C_6H_5$ $CH_3C_6H_4PO{=}N.C_6H_4CH_3$

Azobenzol. Oxyphosphazotoluol.

Ich ging dabei aus von einem Derivat des Phosphoroxychlorids, dem von A. Michaelis und Paneck[1] zuerst

[1]) Annalen 212, 204.

dargestelltenParatolylphosphoroxychloridCH$_3$C$_6$H$_4$POCl$_2$. Dasselbe wurde erhalten, indem zunächst durch Wechselwirkung von Phosphortrichlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (nach Friedel-Crafts) Paratolylphosphorchlorür oder Paratolylchlorphosphin dargestellt wurde:

$$CH_3C_6H_5 + PCl_3 = PCl_2.C_6H_4CH_3 + HCl.$$

Dasselbe stellt eine farblose, stark lichtbrechende und äusserst leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehende Flüssigkeit dar. Letztere wurde unter guter Kühlung durch Einleiten von trockenem Chlorgas in das feste, eine hellgelbe, klumpige Masse bildende und durch Feuchtigkeit leicht zersetzliche Tetrachlorid übergeführt, das bei 42° schmilzt.

$$CH_3C_6H_4PCl_2 + Cl_2 = CH_3C_6H_4PCl_4.$$

Ein stetiges Umrühren ist bei dieser Operation notwendig, weil das entstehende feste Tetrachlorid leicht das Chlorür umhüllt und vor weiterer Einwirkung des Chlors schützt. Durch Einleiten von Schwefligsäuregas wurde letzterer Körper in p-Tolyloxychlorphosphin übergeführt und durch fraktionierte Destillation von dem nebenbei entstehenden Thionylchlorid getrennt.

$$CH_3C_6H_4PCl_4 + SO_2 = CH_3C_6H_4POCl_2 + SOCl_2.$$

Das Paratolyloxychlorphosphin stellt eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, die sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und bei 283°—285°C. unzersetzt siedet.

Diesen Körper liess ich auf salzsaures Anilin wirken unter Zusatz von Xylol als Verteilungsmittel. Ebenso wie Silberstein habe ich bei der Darstellung dieser Oxyphosphazoverbindungen bemerkt, dass der Zusatz des

als Verteilungsmittel wirkenden Xylols massgebend ist für die Dauer und Ausbeute der Reaktion; ohne diesen Zusatz verläuft dieselbe zu heftig.

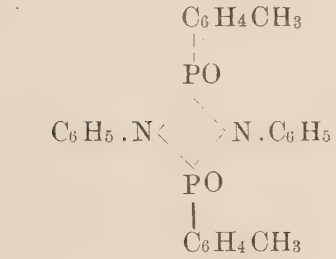
Die erhaltenen Oxyphosphazoverbindungen sind krystallisiert, haben hohe Schmelzpunkte und sind an sich wohl beständig. Dagegen sind sie (im Gegensatz zu den Silberstein'schen Körpern) sehr reaktionsfähig, da sie z. B. schon beim Lösen in Alkohol und beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Eine halbe Ringsprengung des viergliedrigen Ringes konnte nur beobachtet werden bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge.

Der Raumersparnis halber ist in den Formeln des öfteren nur das einfache Molekül angeführt worden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beekmann konnte leider nicht vorgenommen werden, da diese Oxyphosphazoverbindungen sich mit Eisessig umsetzen und in Benzol und Äther zu schwer löslich sind.

Experimenteller Teil.

Tolyloxyphosphazobenzol.



In einem langhalsigen Rundkolben wurden gleiche Moleküle reines, staubtrockenes, wasserfreies salzsaures Anilin und Tolylphosphoroxychlorid mit soviel über Natrium destilliertem Xylol gemischt, dass eine homogene Masse entstand. Diese Mischung wurde am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, einen Tag im Ölbad auf 120° erhitzt, den nächsten Tag steigend bis auf 150° und schliesslich noch einen Tag bis auf 190°. Unter reichlicher Salzsäureentwickelung, die während der ganzen Operation zu bemerken war, schied sich nach Verlauf von drei Tagen aus der siedenden Flüssigkeit ein fester krystallinischer Körper ab, der in gelbbraunen harten Stücken am Boden des Kolbens lag. Diese Massen wurden ihrer Härte wegen zerrieben, wobei sie noch Salzsäure aus-

hauchten, und aus wasserfreiem, siedendem Benzol zwei- bis dreimal umkrystallisiert. Es resultierte so ein farbloser Körper, der auf Thonplatten abgesaugt, ein glänzendes krystallinisches Pulver darstellte. Der Analyse nach erwies sich dieser Körper meiner Voraussetzung gemäss folgendermassen zusammengesetzt: $CH_3C_6H_4PO\text{-}NC_6H_5$ und wurde als Tolyloxyphosphazobenzol bezeichnet.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3C_6H_4POCl_2 + C_6H_5NH_2.HCl = CH_3C_6H_4PO\text{-}NC_6H_5 + 3\,HCl.$$

Das Tolyloxyphosphazobenzol krystallisiert in kleinen Tafeln, die bei 273°C schmelzen und sich in heissem Benzol und Xylol ferner im Chloroform ziemlich leicht lösen, dagegen an Äther und Petroläther Nichts abgeben. Die Analyse bot gewisse Schwierigkeiten, da bei der Elementaranalyse stets 2% bis 4% Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden. Bessere Resultate wurden dagegen nach der von Messinger[1] beschriebenen Methode (mit Chromsäure und Schwefelsäure) erzielt. Es erklärt sich dies daraus, dass abgeschiedener Kohlenstoff von der entstehenden Phosphorsäure umhüllt und zurückgehalten wird, eine Eigentümlichkeit, die auch von Silberstein[2] beobachtet wurde. Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz durch Glühen mit Ätzkalk im Bajonetterohr unter Hindurchleiten von Sauerstoff zersetzt, in Salpetersäure gelöst,

[1]) Berichte 21, 2910 und 23, 1756.
[2]) Berichte 28, 619.

die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt und in bekannter Weise weiter behandelt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,2569 gr. der Substanz ergaben 0,1227 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt an 13,31 % Phosphor.

2) 0,1917 gr der Substanz ergaben 9,7 ccm feuchten Sticks'off bei 16°C und 764mm Barometer = 0,0117034 grN, entsprechend einem Gehalt an 5,93 % Stickstoff.

3) 0,2633 gr der Substanz ergaben 0,6549 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte an 67,832 % Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
P = 13,53 %	P = 13,31 %
N = 6,11 „	N = 5.93 „
C = 68,12 „	C = 67,83 „

Zu bemerken ist, dass bei der Darstellung sehr auf die Menge des als Verteilungsmittel wirkenden Xylols zu achten ist. Ein Überschuss von Xylol verlängert die Dauer der Reaktion und beeinträchtigt wesentlich die Ausbeute. Letztere war eine gute, wenn auf 40 gr Tolylphosphoroxychlorid und 24,7 gr salzsaures Anilin 10 gr bis 12 gr Xylol in Anwendung gebracht wurden. Aus dieser Menge erhielt ich 39 gr des Körpers; die theoretische Ausbeute verlangt 43,8 gr, entsprechend einem Prozentgehalt von 89 %. Doch war die Ausbeute nicht immer eine so gute trotz regelrechter Ausführung, indem sich zuweilen eine grössere oder geringere Menge eines harzigen Nebenproduktes bildete. Ausserdem ist ein allmähliges, zuerst mässiges Erhitzen der Mischung nötig, damit das salzsaure Anilin

als solches wirkt und nicht in Basis und Säure gespalten wird. Bei den unten beschriebenen Toluidinverbindungen musste daher vor dem Erhitzen im Ölbade ein sechs- bis achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vorausgehen.

Nimmt man die einfache Molekularformel an, so kann man das Tolyloxyphosphazobenzol ansehen als das Anhydrid der schon von Junker[1] dargestellten Anilin-n-Tolylphosphinsäure:

$$CH_3C_6H_4.PO\begin{cases}NH.C_6H_5\\OH\end{cases} - H_2O =$$

$$CH_3C_6H_4PO - N.C_6H_5$$

Allerdings konnte diese Säure nicht direkt daraus erhalten werden, jedoch beweist die Verbindung ihre anhydridartigen Eigenschaften dadurch, dass unter leichter Anlagerung von Anilin, Alkohol, Phenol, Derivate dieser Säure entstehen, wie unten gezeigt werden soll.

Einwirkung von Anilin auf Tolyloxyphosphazobenzol.

Ein Molekül Tolyloxyphosphazobenzol wurde mit überschüssigem Anilin (2 Mol.) in einem kleinen Kolben im Ölbad eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Es resultierte nach dem Erkalten ein gelbbraunes krystallinisches Produkt, welches zur Entfernung der überschüssigen Base mehrere Stunden lang fein gerieben mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen wurde. Mit Wasser nachgewaschen wurde sodann der Körper aus verdünntem

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1896.

Alkohol umkrystallisiert und bildete farblose, kleine Nadeln, die nach dem Trocknen auf dem Thonteller einen perlmutterähnlichen Glanz besassen. Durch Anlagerung von 1 Molekül Anilin hatte sich aus dem Tolyloxyphosphazobenzol das Anilid der Paratolylphosphinsäure gebildet, das schon von Junker[1] durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. Paratolyloxychlorphosphin erhalten wurde. Die Anlagerung erklärt sich nach der Formel:

$$CH_3 . C_6 H_4 PO - N . C_6 H_5 + NH_2 C_6 H_5 =$$
$$CH_3 C_6 H_4 PO \begin{cases} NH . C_6 H_5 \\ NH . C_6 H_5 \end{cases}$$

Die Analyse ergab:

0,1403 gr der Substanz ergaben 10,3 ccm feuchten N bei 8°C. und 756 mm Barometer, entsprechend 0,0123754 gr N oder einem Gehalt an 8,82 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69 %	N = 8,82 %.

Der Körper hatte im übrigen die von Junker angegebenen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 209°C.

Einwirkung von Brom auf das Tolyloxyphosphazobenzol.

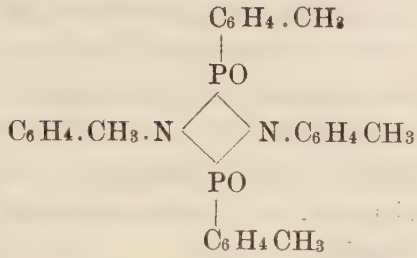
In eine konzentrierte Lösung von Tolyloxyphosphazobenzol in Chloroform wurde solange in Chloroform gelöstes Brom eingetragen, bis

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1896.

nach jedesmaligem schwachen Erwärmen der Geruch nach Brom nicht mehr verschwand. Aus der erkalteten rotbraunen Flüssigkeit krystallisierte nach kurzer Zeit ein nadelförmiger Körper in reichlicher Menge aus, der mit Chloroform abgespült eine weisse Farbe mit perlmutterähnlichem Glanz auf der Thonplatte annahm.

Die Voraussetzung, dass sich hier ein Bromadditionsprodukt gebildet hätte, bestätigte sich nicht, sondern es war eine tiefer greifende Zersetzung herbeigeführt worden. Der entstandene feste Körper war bromwasserstoffsaures Tribromanilin und wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt 190° und die Eigenschaft beim Behandeln mit Wasser oder stark verdünnter Kalilauge Bromwasserstoff abzuzpalten. Das so entstandene Tribromanilin schmolz bei 120°C. In der Flüssigkeit konnte ferner mit Ammoniummolybdat freie Phosphorsäure nachgewiesen werden. Die Chloroformlösung wurde verdunstet, mit Wasser der harzige Rückstand aufgenommen und eingedampft. Die gelblich-ölige Masse löste sich hierbei zum grössten Teile auf und ergab nach dem Filtrieren einen farblosen krystallinischen Körper, der stickstoffhaltig war und saure Eigenschaften hatte. Der sehr geringen Ausbeute wegen konnte jedoch diese Säure nicht näher untersucht werden. Durch die Einwirkung des Broms war das Tolyloxyphosphazobenzol wahrscheinlich gespalten worden in Tribromanilin und eine Tolylphosphinsäure, die ihrerseits wieder durch Brom weitere Zersetzungen erfahren hatte.

Para-Oxyphosphazotoluol.



Analog der Einwirkung von salzsaurem Anilin wurden gleiche Moleküle staubtrocknes salzsaures p-Toluidin und p-Tolylphosphoroxychlorid in einem Kolben mit wasserfreiem Xylol zu einer homogenen Masse angeschüttelt. Dieses Gemisch wurde zunächst wegen der leichten Zersetzbarkeit des salzsauren p-Toluidins acht Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und sodann im Ölbad nach und nach von 120° auf 190° erhitzt; die farblose breiartige Masse löste sich hierbei zunächst zu einer gelblich-öligen Flüssigkeit, die weiterhin unter fortwährender Salzsäureentwickelung einen festen Körper in derben Stücken am Boden des Gefässes ausschied. Nach ca. 4 Tagen war die Reaktion beendet und die Salzsäureentwickelung hatte aufgehört. Das entstandene Oxyphosphazotoluol wurde einige Male aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiert und als farbloses, kleinkrystallinisches Pulver erhalten. Die Reaktion ist analog wie bei der Phenylverbindung:

$$CH_3C_6H_4POCl_2 + CH_3C_6H_4NH_2.HCl = CH_3C_6H_4PO{-}N.C_6H_4CH_3 + 3HCl.$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2381 gr der Substanz ergaben 12,2 ccm feuchten

Stickstoff bei 16° C. und 754 mm Barometer, entsprechend 0,0141105 gr N oder einem Gehalt an 5,92 %.

Nach dem Verfahren von Messinger verbrannt ergaben 0,2513 gr der Substanz 0,6327 gr CO_2, entsprechend einem Gehalt an 68,68 Kohlenstoff.

0,3658 gr der Substanz ergaben 0,1667 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0466 gr Phosphor oder einem Gehalt an 12,74 % Phosphor.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,75 %	P = 12,74 %
N = 5,76 „	N = 5,92 „
C = 69,13 „	C = 68,68 „

Das p-Oxyphosphazotoluol ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches dem Tolyloxyphosphazobenzol in seinen Eigenchaften durchaus ähnlich ist. In heissem Benzol, in Xylol und Chloroform ist es löslich, in Äther und Petroläther aber unlöslich. Alkohol und Methylalkohol lösen es leicht unter Bildung von Estern. Ebenso wird es leicht von Säuren und Alkalien verändert. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kochendem löst es sich unter Zersetzung.

Der Schmelzpunkt liegt bei 312° und wurde mit einem geprüften Stickstofffthermometer bestimmt.

Einwirkung von Anilin auf Oxyphosphazotoluol.

5 gr Oxyphosphazotoluol wurden in einem kleinen Kolben mit der doppelten Menge Anilin eine Stunde lang im Ölbad auf 130° erhitzt. Die klare gelbbraune Flüssigkeit wurde sodann in Wasser gegossen, die

erhärtete Masse zerrieben und einige Stunden mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die überschüssige Base zu entfernen. Nach dem Lösen in heissem verdünnten Alkohol schossen in der Krystallisationsschale kleine Nadeln an, die mit Tierkohle entfärbt ganz farblos wurden. Durch Anlagerung von Anilin ist somit das Anilid der p-Toluidin-p-Tolylphosphinsäure entstanden:

$$CH_3C_6H_4PO{-}N.C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_4CH_3PO\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_5\end{cases}$$

Stickstoffbestimmung:

0,1860 gr der Substanz ergaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 755 mm Barom. und 15° C, entsprechend 0,0151242 gr N oder 8,13 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,33 %	N = 8,13 %

Das Anilid stellt kleine, weisse verfilzte Nadeln dar, die in Alkohol und Äther löslich sind, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Der Schmelspunkt liegt bei 221°. Analog diesem Anilid wurde durch Anlagerung von p-Toluidin an das Oxyphosphazotoluol das Di-p-Toluid der Paratolylphosphinsäure erhalten, das von „Junker“ durch Einwirkung von 4 Mol. p-Toluidin auf 1 Mol. p-Tolylphosphoroxychlorid erhalten wurde.

$$C_7H_7PO{-}N.C_7H_7 + C_7H_7NH_2 =$$

$$C_7H_7PO\begin{cases}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{cases}$$

Kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

Einwirkung von Piperidin auf Tolyloxyphosphazobenzol.

Beim Kochen von $CH_3C_6H_4PO—N.C_6H_5$ mit Piperidin trat keine Lösung ein. 5 gr des Körpers wurden daher mit einem Überschuss von Piperidin im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden lang auf 150° erhitzt. Es resultierte eine gelblich-ölige Flüssigkeit, welche mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, um daraus die überschüssige Base zu entfernen. Dabei erstarrte das Öl zu weissen klebrigen Klumpen. Letztere wurden in wenig Alkohol gelöst und mit soviel heissem Wasser versetzt, dass eine Trübung eintrat. Aus dieser Flüssigkeit krystallisierte eine Verbindung aus in kleinen weissen Nadeln, die sich der Analyse nach als das Piperidid ergaben.

$$C_6H_4CH_3PO—N.C_6H_5 + C_5H_{10}.NH =$$

$$CH_3C_6H_4PO\begin{cases}NHC_6H_5\\N.C_5H_{10}\end{cases}$$

Die Analyse ergab:

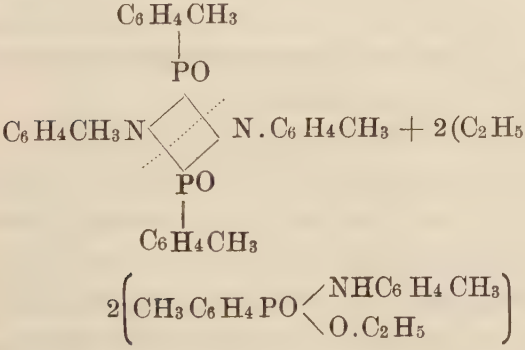
0,1462 gr der Substanz ergaben 12 ccm feuchten Stickstoff bei 23°C und 760 mm Barometer, entsprechend 0,0135252 gr N oder 9,25%.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,91 %	N = 9,25 %

Das Piperidid stellt weisse Nadeln dar, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°C.

Einwirkung von Äthylalkohol auf Oxyphosphazotoluol.

Da sich das p-Oxyphosphazotoluol aus Alkohol nicht umkrystallisieren liess, sondern beim Verdunsten des Alkohols eine schmierige Masse hinterliess, so wurden zur Untersuchung dieser Substanz 5,0 gr p-Oxyphosphazotoluol mit überschüssigem absolutem Alkohol drei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Filtriert und eingedampft wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, die im Absaugexsikkator unter starkem Aufblähen und Verdunsten des anhaftenden Alkohols zu einem weissen Pulver zerfiel. Aus der öligen Flüssigkeit konnte der Körper trotz längeren Stehens nicht im festen krystallisierten Zustand erhalten werden. Die Verbindung erwies sich der Analyse nach als Alkoholadditionsprodukt. Nimmt man den viergliedrigen Ring an, so wäre derselbe unter Aufnahme von 2 Mol. C_2H_5OH doppelt gesprengt worden:



$$2\left(CH_3C_6H_4PO\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\O.C_2H_5\end{cases}\right)$$

Die Verbindung stellt ein weisses Pulver dar, welches an der Luft leicht backig wird. In Alkohol, Äther und Benzol ist es leicht löslich, wenig in Petroläther. Giesst

man die alkoholische Lösuug in Wasser, so entsteht eine milchige Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei 53°C. Man kann den Körper auffassen als Äthylester der Paratoluidin-p-Tolylphosphinsäure:

$$C_6H_4CH_3PO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Die Anaylse ergab:

1. 0,2615 gr der Substanz ergaben 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15°C und 751 mm Barom., entsprechend 0,0124977 gr N. oder einem Gehalt an 4,77 % N.

0,2747 gr der Substanz ergaben 0,6679 gr CO_2 und 0,1677 gr H_2O, entsprechend einem Gehalt an 66,29% Kohlenstoff und 6,77 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,43 %	C = 66,29 %
H = 6,95 „	H = 6,77 „
N = 4,84 „	N = 4,77 „.

Einwirkung von Methylalkohol auf Tolyloxyphosphazobenzol.

Analog obiger Einwirkung wurde eine Lösung von 5 gr der Verbindung $C_7H_7PO—NC_6H_5$ in 30 gr Methylalkohol drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Flüssigkeit nach dem Filtrieren eingedampft, wobei ein schwach gelb gefärbtes, öliges Liquidum erhalten wurde. Letzteres saugte ich, da bei tagelangem Stehen keine Krystallisation eintrat, längere Zeit an der Saugpumpe ab, wobei es unter starkem Aufblähen zu einem weissen, trockenen Pulver zerfiel, das den

Schmelzpunkt 65°C. hatte. Der anhaftende Alkohol hatte jedenfalls das Festwerden der Substanz verhindert. Dieselbe erwies sich der Analyse nach als Additionsprodukt des Tolyloxyphosphazobenzols mit Methylalkohol.

0,2970 gr der Substanz ergaben 14,4 ccm feuchten N bei 22°C. und 770 mm Barom., entsprechend 0,01653264 gr Stickstoff oder 5,56 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,36 %	N = 5,56 %

So dargestellt bildet die Verbindung ein weisses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Chloroform aber leicht löslich ist. Petroläther löst den Körper nicht. An der Luft wird die Verbindung bald feucht, sodass man sie in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren muss. Ebenso wie Methylalkohol lagert auch Äthylalkohol an. Die Verbindung ist aufzufassen als der Methylester der von Junker dargestellten n-Tolylphosphinsäure und ist aus dem Tolyloxyphosphazobenzol entstanden zu denken durch doppelte Sprengung des viergliedrigen Ringes:

$$2(CH_3\,C_6H_4\,PO{-}NC_6H_5) + 2(CH_3.OH) =$$

$$2\left(CH_3\,C_6H_4\,PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}\right)$$

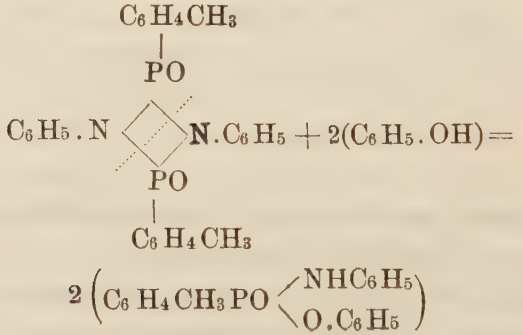
Einwirkung von Phenol auf Tolyloxyphosphazobenzol.

5 gr Tolyloxyphosphazobenzol versetzte ich in einem kleinen Kolben mit 10 gr frisch destilliertem Phenol und erhitzte im Ölbade eine Stunde lang auf 150°C. Nach dem Erkalten liess ich das erhaltene dicke röt-

liche Öl längere Zeit mit verdünnter Natronlauge in Berührung, um das überschüssige Phenol zn entfernen. Mit Äther ausgeschüttelt wurde nach dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten, die sich in Alkohol und Äther leicht löste, aber nicht fest wurde. Sodann wurde das Öl im Vakuum im Kohlensäurestrom der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 15 mm Druck zwischen 262 und 265° überging.

Dasselbe stellte ein dickes, gelbes, lichtbrechendes Öl dar, das beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Anilin abspaltete. Des öfteren dargestellt konnten jedoch keine analysenreine Produkte erhalten werden.

Der Körper hatte im übrigen die Eigenschaften des von Junker dargestellten Anilin-p-Tolylphosphinsäurephenylesters. Es hatten sich also, analog der Anlagerung von Alkohol an das Tolyloxyphosphazobenzol unter Sprengung des viergliedrigen Ringes 2 Mol. Phenol angelagert unter Bildung des Phenylesters der Anilin-p-Tolylphosphinsäure.



Einwirkung von Natronlauge auf Tolyloxyphosphazobenzol.

In erwärmter verdünnter Natronlauge löste sich Tolyloxyphosphazobenzol leicht auf. Salzsäure scheidet aus dieser Flüssigkeit einen weissen, amorphen und voluminösen Niederschlag aus, der bei einigem Stehen in der Flüssigkeit, ja sogar schon bei öfterem Auswaschen mit Wasser, krystallinische Struktur annimmt und sich weiter zersetzt. Um diesen Körper rein zu erhalten, wurde die Lösung des Tolyloxyphosphazobenzols in verdünnter Natronlauge unter Kühlen mit Eis mit der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure versetzt und der entstandene voluminöse Niederschlag sofort mit der Saugpumpe abgesaugt und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Im Exsikkator getrocknet stellte der Körper ein blendend weisses, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 152° C. dar. Dasselbe erwies sich durch die Analyse als ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Wasser an 2 Mol. $C_6H_4CH_3PO-N.C_6H_5$.

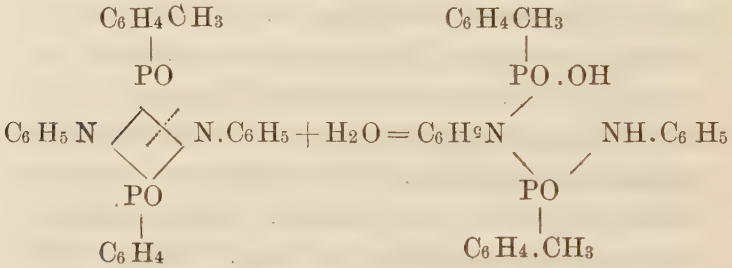
Die Analyse ergab:

0,1323 gr der Substanz ergaben 0,3189 gr CO_2, entsprechend einem Gehalt an 65,68 % C und 0,0762 gr H_2O, entsprechend einem Gehalt an 6,41 % Wasserstoff.

0,1166 gr der Substanz ergaben 6,3 ccm N bei 23° C. und 763 mm Barom., entsprechend 0,00712026 gr Stickstoff oder einem Gehalte an 6,10 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,54 %	C = 65,68 %
H = 5,46 „	H = 6,41 „
N = 5,88 „	N = 6,10 „

Im Gegensatz zu den anderen oben erwähnten Anlagerungen von Anilin und Alkohol war also hier eine halbe Ringsprengung durch die Anlagerung von Wasser erfolgt. Da der so erhaltene Körper sehr unbeständig ist und schon beim Behandeln mit Wasser eine weitere Zersetzuug erleidet, so ist daraus ersichtlich, dass das Tolyloxyphosphazobenzol sehr geneigt ist unter dem Einfluss von Reagentien eine doppelte Ringsprengung zu erleiden; jedenfalls ist aber ein viergliedriger Ring anzunehmen:



Eine weitere Untersuchung der Zersetzungsprodukte dieses Körpers ergab, dass ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorlag, jedenfalls konnten keine analysenreinen Produkte daraus erzielt werden.

Zersetzung des Tolyloxyphosphazobenzols durch Wasser.

Da ein Versuch zeigte, dass sich das Tolyloxyphosphazobenzol beim Kochen mit Wasser zersetzte, so wurden 5 gr der Substanz mit einem Überschuss von Wasser im zugeschmolzenem Rohr zwölf Stunden lang im Bombenofen auf 150° erhitzt. Die resultierende

rötlich gefärbte Flüssigkeit wurde mit Kohle entfärbt, eingedampft und die erhaltene Krystallmasse aus reinem Wasser umkrystallisiert. Es wurden lange, schöne, farblose Nadeln erhalten, die der Analyse nach als Anlagerungsprodukt von Wasser an den Oxyphosphazokörper erkannt wurden.

0,1568 gr der Substanz ergaben 7,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20°C. und 767 mm Barometer, entsprechend 0,0083152 gr N oder einem Gehalt an 5,30 % N.

0,2015 gr der Substanz ergaben 0,4354 gr CO_2 und 0,1106 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte an 58,90 % C. und 6,10 % H.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_7H_7PO—N.C_6H_5 + 2H_2O$	
N = 5,28 %	N = 5,30 %
C = 58,86 „	C = 58,90 „
H = 6,03 „	H = 6,10 „

Der so dargestellte Körper ist der Analyse nach also ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Wasser an Tolyloxyphosphazobenzol. Er stellt lange glänzende, weisse Nadeln dar, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 203°C. Mit konz. Natronlauge erwärmt, spaltet die Verbindung Anilin ab, auch entwickelt sich bei längerem Erwärmen über 210° Anilin. Aus diesen Thatsachen wurde geschlossen, dass diese Verbindung das saure Anilinsalz der Tolylphosphinsäure sei. Zum Vergleich wurde letzteres dargestellt, indem durch Erhitzen von p-Tolyloxychlorphosphin mit heissem Wasser und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes reine Tolylphosphinsäure

dargestellt und diese mit dem gleichen Molekül Anilin in heissem Wasser gelöst wurde. Aus der konzentrierten Lösung krystallisierte das saure Anilinsalz in glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°C.

$$C_6H_4CH_3PO\begin{matrix}OH\\HO\end{matrix} + NH_2.C_6H_5 =$$

$$CH_3C_6H_4PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.H_2N.C_6H_5.$$

Dieses Salz erwies sich als vollständig identisch mit dem oben beschriebenen aus Tolyloxyphosphazobenzol erhaltenen Körper.

Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck hatte sich also aus Tolyloxyphosphazobenzol das saure Anilinsalz der Tolylphosphinsäure gebildet.:

$$CH_3C_6H_4PO\text{-}N.C_6H_5 + 2H_2O =$$

$$CH_3C_6H_4PO\begin{matrix}OH\\OH\,H_2\end{matrix}N.C_6H_5.$$

Analog dieser Umlagerung wurde auch das Oxyphosphazotoluol mit Wasser zersetzt und daraus das saure Toluidinsalz der Paratolylphosphinsäure erhalten:

$$CH_3C_6H_4PO\begin{matrix}OH\\OHH_2NC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Letzteres wurde identifiziert als solches, indem es aus der Säure unter Zusatz der berechneten Menge p-Toluidin dargestellt wurde. Beide Körper waren identisch, bildeten lange, verfilzte Nadeln und hatten den Schmelzpunkt 216° C.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tolyloxyphosphazobenzol.

5 gr Tolyloxyphosphazobenzol wurden im zugeschmolzenen Rohr mit einem Überschuss (10 gr) Essigsäureanhydrid zwölf Stunden lang auf 140° erhitzt, ein anderer Teil $C_7H_7PON.C_6H_5$ mit Essigsäureanhydrid zehn Stunden lang am Rückflusskühler auf 170° im Ölbad erhitzt. In beiden Fällen wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Anhydrids eine braune ölige Masse erhalten, die nach längerem Stehen erstarrte. In heissem Wasser gelöst und mit Tierkohle behandelt konnte aus dem eingedampften Filtrat ein farbloser, in kleinen Blättchen krystallisierender Körper erhalten werden, welcher den Schmelzpunkt 162° hatte. Die Analyse ergab:

0,1600 gr der Substanz ergaben 0,3640 gr CO_2, entsprechend einem Gehalt von 62 % Kohlenstoff.

0,1469 gr der Substanz ergaben 0,3378 gr CO_2, entsprechend einem Gehalt an 62,69 %.

0,1740 gr der Verbindung ergaben 7,2 ccm Stickstoff bei 22°C. und 758 mm Barometer, entsprechend 0,00814536 gr N oder 4,68 %.

Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3C_6H_4PONNC_6H_5 + CH_3COOH$	
C = 62,28%	C = 62,00 %; 62,69 %
N = 4,84 %	N = 4,68 %

Beim Behandeln des Tolyloxyphosphazobenzols mit

Essigsäureanhydrid und Wasser hatte sich Essigsäureanhydrid angelagert unter doppelter Ringsprengung:

$$CH_3C_6H_4PO{-}NC_6H_5 + \begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix}\!>\!O =$$

$$CH_3C_6H_4PO{-}N(COCH_3)C_6H_5$$
$$|$$
$$OCOCH_3$$

Durch Behandeln mit Wasser ist die Gruppe $OCOCH_3$ durch OH ersetzt worden:

$$CH_3C_6H_4PO{-}N(COCH_3)C_6H_5 + H_2O =$$
$$|$$
$$OCOCH_3$$

$$CH_3C_6H_4PO{-}N(COCH_3)C_6H_5 + CH_3COOH.$$
$$|$$
$$OH$$

Der so erhaltene Körper stellt weisse, kleine Blättchen dar, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Löst man die Verbindung in wenig heissem Wasser und lässt schnell erkalten, so scheidet sie sich in Öltropfen aus, die jedoch bald krystallinisch erstarren. In Alkohol und Äther ist der Körper ebenfalls löslich. Der Körper hat saure Eigenschaften und giebt mit Ammoniak neutralisiert mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der jedoch bald schwarz wird.

Anschliessend an obiges sei noch erwähnt, dass eine Anlagerung von Jodmethyl trotz verschiedener Versuche nicht gelang.

Ortho-Oxyphosphazotoluol.

Ganz analog der para-Verbindung wurden gleiche Moleküle trockenes salzsaures Orthotoluidin und Para-

tolylphosphoroxychlorid zu einer homogenen Masse mit wenig wasserfreiem Xylol angeschüttelt und diese Masse erst zehn Stunden auf dem Wasserbade und dann steigend im Ölbad von 100° bis 190° erhitzt. Nach ungefähr drei Tagen schied sich am Boden des Kolbens ein gelber derber Körper ab, der die Orthoverbindung des Oxyphosphazotoluols darstellte. In heissem Benzol löst sich die Verbindung und krystallisiert zum Teil wieder aus; schüttelt man aber die Flüssigkeit mit den Krystallen schwach um, so lösen sie sich spielend auf und krystallisieren nicht mehr aus. Verdunstet man die Benzollösung, so hinterbleibt eine glasige Masse Um den Körper rein zu erhalten wurde die Benzollösung mit Petroläther versetzt, woraus sich die Oxyphosphazoverbindung als weisser flockiger Niederschlag ausschied.

Die Analyse ergab:

0,1316 gr der Substanz ergaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C. und 768 mm Barometer, entsprechend 0,00774724 gr N oder 5,88 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,76 %	N = 5,88 %.

So dargestellt bildet die Orthoverbindung ein weisses, amorphes Pulver, das sich Reagentien und Lösungsmitteln gegenüber wie die para-Verbindung verhält. Der Schmelzpunkt der aus Benzol erhaltenen Krystalle lag bei 262° C.

Einwirkung von Tolylphosphoroxychlorid auf salzsaures Metachloranilin.

Gleiche Moleküle p-Tolylphosphoroxychlorid und

salzsaures Metachloranilin wurden mit soviel Xylol versetzt, dass ein dicker Brei entstand. Diese homogene Mischung wurde am Rückflusskühler erst längere Zeit auf 100° und dann langsam steigend bis auf 190° erhitzt, bis der Kolbeninhalt in eine feste Masse umgewandelt war. Im ganzen waren dazu ungefähr vier Tage erforderlich. Die gelblich weissen harten Stücken wurden aus siedendem Benzol umkrystallisiert und so als weisses, kleinkrystallinisches Pulver erhalten. Die Reaktion geht bei halogeniertem Anilin langsamer von statten als mit Anilin selbst, auch ist die Ausbeute eine geringere und wurden bei einigen Versuchen, besonders mit salzsaurem Metabromanilin trotz regelrechter Ausführung der Reaktion nur sehr geringe Mengen erhalten. Die Umsetzung geschieht, analog der Phenylverbindung:

$$CH_3C_6H_4POCl_2 + C_6H_4Cl.NH_2.HCl =$$
$$CH_3C_6H_4PO—N.C_6H_4Cl + 3HCl.$$

Die Analyse ergab:

0,2891 gr der Substanz ergaben 12,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 743 mm Barometer, entsprechend 0,01465088 gr N oder 5,06 %.

Berechnet:	Gefuuden:
N = 5,31 %	N = 5,06 %

Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 267° C.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im Januar 1898.